

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of: NISHUMURA, T. et al.

Serial No.: Herewith

Group Art Unit: TBD

Filed: November 3, 2000

Examiner: TBD

Title: REACTOR FOR CATALYTIC GAS PHASE OXIDATION

=====

SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT

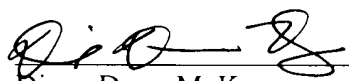
Honorable Commissioner of Patents and Trademarks
Washington, D.C. 20231

Dear Sir:

Enclosed are copies of Japanese Priority Document No. 11-315469 for the above-described application. Accordingly, the claim for priority under 35 U.S.C. § 119 is satisfied.

It is believed that no fee is required. If any additional fees are required, the Commissioner is authorized to charge Deposit Account No. 13-2165.

Respectfully submitted,



Diane Dunn McKay

Reg. No. 34,586

Attorney for Applicant

DATE: November 3, 2000

Mathews, Collins, Shepherd & Gould
100 Thanet Circle, Suite 306
Princeton, NJ 08540-3662
(609) 924-8555



日 本 国 特 許 庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

Jc914 U.S. PTO
09/705679
11/03/00

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1 9 9 9 年 1 1 月 5 日

出 願 番 号

Application Number:

平成 1 1 年特許願第 3 1 5 4 6 9 号

出 願 人

Applicant (s):

株式会社日本触媒

2 0 0 0 年 8 月 4 日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Patent Office

及 川 耕 造

出証番号 出証特 2 0 0 0 - 3 0 6 1 8 8 7

【書類名】 特許願

【整理番号】 99P0403

【提出日】 平成11年11月 5日

【あて先】 特許庁長官 近藤 隆彦 殿

【国際特許分類】 B01J 8/06
C07B 3/00

【発明の名称】 接触気相酸化用反応器

【請求項の数】 6

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖 9 9 2 番地の 1 株式会
社日本触媒内

【氏名】 西村 武

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖 9 9 2 番地の 1 株式会
社日本触媒内

【氏名】 森 正勝

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖 9 9 2 番地の 1 株式会
社日本触媒内

【氏名】 北浦 正次

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖 9 9 2 番地の 1 株式会
社日本触媒内

【氏名】 百々 治

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖 9 9 2 番地の 1 株式会
社日本触媒内

【氏名】 谷本 道雄

【特許出願人】

【識別番号】 000004628

【氏名又は名称】 株式会社日本触媒

【代理人】

【識別番号】 100072349

【弁理士】

【氏名又は名称】 八田 幹雄

【電話番号】 03-3230-4766

【選任した代理人】

【識別番号】 100102912

【弁理士】

【氏名又は名称】 野上 敦

【選任した代理人】

【識別番号】 100110995

【弁理士】

【氏名又は名称】 奈良 泰男

【選任した代理人】

【識別番号】 100111464

【弁理士】

【氏名又は名称】 齋藤 悦子

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 001719

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 接触気相酸化用反応器

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 反応器シェル内が遮蔽板で複数に仕切られた多管式熱交換型反応器において、前記遮蔽板の反応管取付部に設けられた一つ以上の溝に、反応管を拡張して密着させて中間管板とし、前記中間管板により複数のチャンバーを形成し、かつ、各チャンバーの胴周囲に伸縮継手を設けてなることを特徴とする接触気相酸化用反応器。

【請求項 2】 上チャンバーから下チャンバーへの水の移動量が、水圧試験において、漏れ量 (ml/時間・本) $\leq 1.27 \times 10^{-5} \times$ 圧力差 (Pa) の関係を満たすことを特徴とする請求項 1 に記載の反応器。

【請求項 3】 下チャンバーから上チャンバーへの水の移動量が、水圧試験において、漏れ量 (ml/時間・本) $\leq 1.27 \times 10^{-5} \times$ 圧力差 (Pa) の関係を満たすことを特徴とする請求項 1 又は請求項 2 に記載の反応器。

【請求項 4】 前記中間管板で仕切られた上下の反応管内では、それぞれ異なる反応が行なわれることを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の反応器。

【請求項 5】 (メタ) アクリル酸の製造に用いられることを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の反応器。

【請求項 6】 請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の反応器を用いた (メタ) アクリル酸を製造する方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、反応器シェル内が遮蔽板で複数に仕切られた多管式熱交換型反応器において、遮蔽板で仕切られたチャンバー間の熱媒 (または熱媒体) の移動を抑制した反応器、およびかかる反応器を用いた (メタ) アクリル酸の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

一般に、プロピレンの接触気相酸化反応でアクリル酸などを製造する方法では大量の発熱を伴うため、かかる熱を回収して反応温度を一定範囲内に制御したり、反応域内にホットスポット（触媒局部の異常高温）を生じないように反応熱をすばやく回収または循環させる方法などの対策が講じられている。

【0003】

特開昭54-21966号公報には、多管式熱交換型反応器において、反応器を遮蔽板を用いて2個以上の空間に区切り、各空間毎に設けられた熱媒循環機構を用いて熱媒の温度を制御する反応器が開示されている。しかし、この反応器は遮蔽板で上下の空間に仕切っているが、上下の空間の熱媒は遮蔽板を介してそれぞれ移動が可能であり、上下の空間を実質的に完全に遮断することを意図するものではなかった。さらに、反応管と遮蔽板とが近接したり固着したりしていると、A、B領域の温度差や、加熱、冷却が屢々反応器において行われる場合、反応管や遮蔽板に熱的歪が生じたり、反応管と遮蔽板が接触して磨耗を生じたりして好ましくない旨が記載されている。

【0004】

また、特公平7-73674号公報には、仕切板をそなえて複数の温度差のある部屋を持つ容器の改良が記載されており、高温の反応ゾーンと生成物を急冷する急冷ゾーンを複数の部屋で行うことが記載されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

そこで、本発明の目的は、上記の問題点を解消するとともに、反応器シェル内が遮蔽板で複数に仕切られた多管式熱交換型反応器において、遮蔽板で仕切られた上下のチャンバー間の熱媒の移動を実質的に抑制した接触気相酸化用反応器およびかかる反応器を用いた（メタ）アクリル酸の製造方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明の目的は、反応器シェル内が遮蔽板で複数に仕切られた多管式熱交換型

反応器において、前記遮蔽板の反応管取付部に設けられた一つ以上の溝に、反応管を拡張して密着させて中間管板とし、前記中間管板により複数のチャンバーを形成し、かつ、各チャンバーの胴周囲に伸縮継手を設けてなることを特徴とする接触気相酸化用反応器によって達成される。

【0007】

また、本発明の目的は、上記反応器を用いた（メタ）アクリル酸を製造する方法によって達成される。

【0008】

【発明の実施の形態】

本発明で用いられる多管式熱交換型反応器は、反応器シェル内（反応管束の外側）が遮蔽板で複数に仕切られた多管式熱交換型反応器であれば特に制限されることなく、従来公知の発熱反応で生ずる熱を回収しまたは反応に必要な熱を供給できる横断面が円形、多角形などの多管式反応器を用いることができる。多管式熱交換型反応器は原料ガスを上または下から導入する縦型が好ましい。

【0009】

かかる反応器は、反応器シェル内に導入された溶融塩などの公知の熱媒の移動方向の変更が可能な邪魔板を備えることが好ましい。ここで、邪魔板とは、円板および穴あき円板、欠円形、オリフィス形などの公知の邪魔板を一つまたは組み合わせたものであって、主に熱媒を横方向に移動させる手段である。さらに、反応器の周囲から熱媒の導入、排出するための複数の開口部を有する環状導管を備え、反応器の熱媒出入口のある水平面付近の温度分布を低減する手段を有するものがより好ましい。

【0010】

前記多管式反応器は実質的に密閉状態で二つのチャンバーに仕切られるが、これは遮蔽板の反応管取付部に設けられた一つ以上の溝に反応管を拡張して密着させて中間管板とすることにより達成される。上下チャンバーの実質的な密閉性を確保するために、通常各反応管を拡張して対応する遮蔽板の溝に密着させて密閉を構成する。反応管取付部に設けられる溝は、上下チャンバー間の漏れを低減させるため、二つが好ましく、反応管取付部に十分な余裕がある場合には三つ、ま

た、必要によりそれ以上の溝を構成することも可能である。

【0 0 1 1】

中間管板は、上記反応器内において、反応管の上端および下端の間で、反応管外を上下に実質的に密閉状態で仕切る板である。したがって、反応器内に一つ設置することにより、上下二つのチャンバーが形成されることになる。また、このような中間管板は通常一つであるが、反応条件によっては必要により複数設けてもよい。

【0 0 1 2】

反応器には、それぞれのチャンバーの胴をほぼ水平に一周するように、断面形状が略半円状である長尺物の内面を反応器の内側に向けて、略半円状の上端および下端をそれぞれ溶接などの公知の方法で、ほぼ水平に切断された反応器の胴に接合した、熱媒などの熱の上昇または下降により生ずる歪を吸収可能な伸縮継手が設けられている。それぞれのチャンバーに温度差がある場合にも、熱による歪を伸縮継手が吸収できるので、反応器全体に与える熱の影響を低減できる。このような伸縮継手は、反応器胴部の可撓性を増すために、反応器胴部と同一材質の板で製作することができる。伸縮継手の上下の取付位置は、反応器シェルに溶接して取り付けることから、管板と邪魔板との間または邪魔板間が好ましい。

【0 0 1 3】

各チャンバーに伸縮継手を有し、遮蔽板の反応管取付部に設けられた一つ以上の溝に反応管を拡張して密着させてあるから、溶接により管を固定する方法とは異なり、加熱、冷却がしばしば反応器において行なわれたとしても、前記密着部分では相対的に熱的な影響を受けることが少ない。上下チャンバー間の熱媒温度差は100℃以下（零を含まない）であることが、熱歪を避ける点からもより好ましい。

【0 0 1 4】

また、中間管板で仕切られた上チャンバーから下チャンバーへの水の移動量を、水圧試験において、漏れ量 (ml/時間・本) $\leq 1.27 \times 10^{-5} \times$ 圧力差 (Pa) { $1.25 \times$ 圧力差 (kg/cm²) }、好ましくは漏れ量 (ml/時間・本) $\leq 1.02 \times 10^{-5} \times$ 圧力差 (Pa) { $0.01 \times$ 圧力差 (kg/cm²) }

)} の関係を満たすことが望ましい。ここで、圧力差は中間管板上下での圧力差を意味し、漏れ量は中間管板上下の差圧に応じて生じ、漏れ量が多い場合には両チャンバー間の密閉度が少なく、反対に漏れ量が少ない場合には両チャンバー間の密閉度が高いことを意味する。以下、漏れ量についてはこの内容と同様である。この関係を満たさない場合には、上チャンバーから下チャンバーへの熱媒の漏れが無視できなくなり、上下のチャンバーの温度の制御が非常に困難となり、ひいては反応温度を十分に制御できず目的生成物の所定の収量が得られないこととなり、好ましくない。

【0015】

さらに、中間管板で仕切られた下チャンバーから上チャンバーへの水の移動量を、水圧試験において、漏れ量 ($\text{ml}/\text{時間} \cdot \text{本}$) $\leq 1.27 \times 10^{-5} \times \text{圧力差 (Pa)}$ { $1.25 \times \text{圧力差 (kg/cm}^2\text{)}$ }、好ましくは漏れ量 ($\text{ml}/\text{時間} \cdot \text{本}$) $\leq 1.02 \times 10^{-5} \times \text{圧力差 (Pa)}$ { $0.01 \times \text{圧力差 (kg/cm}^2\text{)}$ } の関係を満たすことが望ましい。この関係を満たさない場合には、下チャンバーから上チャンバーへの熱媒の漏れが無視できなくなり、上下のチャンバーの温度の制御が非常に困難となり、ひいては反応温度を十分に制御できず目的生成物の所定の収量が得られないこととなり、好ましくない。

【0016】

もちろん、双方のチャンバーが上記の水の移動量の条件を満たすことがさらに好ましい。

【0017】

このように、上下のチャンバーは中間管板で実質的に密閉状態で仕切られているので、中間管板で仕切られた上下の反応管内では、それぞれ異なる温度で反応を行うことができ、または、それぞれ異なる反応若しくは処理を行うことができる。例えば、上流側でプロピレンを酸化してアクロレインとし、下流側でさらにアクロレインを酸化してアクリル酸とする酸化反応などを挙げることができ、中間管板の位置も適宜決定できる。なお、反応器上部から原料ガスを供給する場合には、反応器上部が上流側となり、下部が下流側となるが、もちろん、原料ガスを反応器下部から供給することも可能である。

【0018】

以下、本発明の内容を図面を用いてより詳細に説明する。

【0019】

図1は本発明の反応器の縦断面の一例を示す説明図であって、反応器は二つのチャンバーA、Bを有する。横断面形状が円形の反応器1の内部に多数の反応管4が装填されており、各反応管はそれらの上端で上管板7aに、それらの下端で下管板7bに、拡管法または溶接などの公知の方法で固着されている。反応器1には、それぞれのチャンバーA、Bの胴周りに伸縮継手5a、5bが設けられている。また、反応器1の中央部においては反応管4を配設せずに熱媒の下から上への通路を設けて中央部においても熱媒の移動を効率的に行うことが好ましい。さらに、反応器1のシェル側は、反応管4の上端および下端のほぼ中間位置にある中間管板8で上下に仕切られ、二つのチャンバーA、Bが構成されている。

【0020】

図2は、反応管と中間管板との密着部の断面の拡大説明図である。図2において、中間管板8には二条の溝20a、20bが設けられており、この溝に反応管4が拡管法により、堅く取り付けられている。反応管4と中間管板8とは、加熱、冷却による伸び縮みを考慮すると、鋼鉄などの同一材料で構成することが好ましい。

【0021】

図1のチャンバーA、Bには、それぞれ熱媒を横方向に分散させて横方向の温度分布を低減させるため、例えば、穴あき円板17a、17b、円板18a、18bおよび穴あき円板19a、19bが交互に設けられている。

【0022】

反応管4には、触媒を固定床として利用し、反応目的に応じて触媒を充填してよく、例えば、プロピレン含有ガスを二段接触気相酸化反応してアクリル酸を製造するには、上流側触媒として、プロピレンを含有する原料ガスを気相酸化反応してアクロレインを製造するために一般的に使用される酸化触媒を使用することができる。同様に、下流側触媒についても特に制限はなく、二段階接触気相酸化法により上流側で得られる主としてアクロレインを含む反応ガスを気相酸化して

アクリル酸を製造するために一般的に用いられている酸化触媒を用いることができる。

【0023】

上流側触媒としては、一般式 $Mo_a - Bi_b - Fe_c - Ad - Be - Cf - Dg - O_x$ (式中、 Mo 、 Bi 、 Fe はそれぞれモリブデン、ビスマスおよび鉄を表し、 A はニッケルおよびコバルトから選ばれる少なくとも一種の元素を表し、 B はアルカリ金属およびタリウムから選ばれる少なくとも一種の元素を表し、 C はリン、ニオブ、マンガン、セリウム、テルル、タングステン、アンチモンおよび鉛からなる群より選ばれた少なくとも一種の元素を表し、 D はケイ素、アルミニウム、ジルコニウムおよびチタニウムからなる群より選ばれた少なくとも一種の元素、 O は酸素を表し、 a 、 b 、 c 、 d 、 e 、 f 、 g および x は、それぞれ Mo 、 Bi 、 Fe 、 A 、 B 、 C 、 D および O の原子比を表し、 $a = 12$ としたとき、 $b = 0.1 \sim 10$ 、 $c = 0.1 \sim 10$ 、 $d = 2 \sim 20$ 、 $e = 0.001 \sim 5$ 、 $f = 0 \sim 5$ 、 $g = 0 \sim 30$ であり、 x は各元素の酸化状態により定まる値である) で示されるものが例示できる。

【0024】

また、下流側触媒としては、一般式 $Mo_a - V_b - W_c - Cu_d - Ae - Bf - Cg - O_x$ (式中、 Mo はモリブデン、 V はバナジウム、 W はタングステン、 Cu は銅、 A はアンチモン、ビスマス、スズ、ニオブ、コバルト、鉄、ニッケルおよびクロムから選ばれる少なくとも一種の元素を表し、 B はアルカリ金属、アルカリ土類金属およびタリウムから選ばれる少なくとも一種の元素を表し、 C はケイ素、アルミニウム、ジルコニウムおよびセリウムから選ばれた少なくとも一種の元素を表し、 O は酸素を表し、 a 、 b 、 c 、 d 、 e 、 f 、 g および x は、それぞれ Mo 、 V 、 W 、 Cu 、 A 、 B 、 C および O の原子比を表し、 $a = 12$ としたとき、 $b = 2 \sim 14$ 、 $c = 0 \sim 12$ 、 $d = 0.1 \sim 5$ 、 $e = 0 \sim 5$ 、 $f = 0 \sim 5$ 、 $g = 0 \sim 20$ であり、 x は各元素の酸化状態により定まる値である) で示されるものが例示できる。

【0025】

なお、上流側触媒層および下流側触媒層を構成する触媒は、それぞれ単一な触

媒である必要はなく、例えば活性の異なる複数種の触媒を用いて順に充填し、または必要により触媒の一部を不活性担体などの不活性材料で希釈してもよい。下記に述べるその他の触媒についても同様である。

【 0 0 2 6 】

また、触媒の形状についても特に限定されず、ラシヒリング状、球状、円柱状、リング状などとすることができ、成形方法も担持成形、押し出し成形、打錠成形などを用いることができ、更に耐火用担体にこれらの触媒物質を担持させた形態のものも有用である。

【 0 0 2 7 】

触媒を充填する前に、反応管 4 下端に触媒の落下防止用に金網や受器 1 4 が設置される。触媒の充填前に必要により反応に不活性な耐火物を充填し、上流側触媒を反応管 4 に充填する。次に、下流側触媒を充填する。上流側触媒と下流側触媒との間には、反応に不活性な耐火物を充填してもよい。

【 0 0 2 8 】

図 1 においては、触媒の充填は図面を見やすくするために省略してある。図 3 は 1 本の反応管に関する触媒の充填例の一例を示す概略断面図である。図 3 において、B チャンバー領域の下部に不活性耐火物 2 2、上流側触媒 2 1、その上部から中間管板 8 を経由して A チャンバー領域まで不活性耐火物 2 2、残りの A チャンバー領域に下流側触媒 2 3 を充填されている。例えば、B チャンバーの温度が A チャンバーよりも高い場合、原料ガスは上流側触媒 2 1 で部分酸化したのち、不活性耐火物 2 2 の部位で冷却され、その後、下流側触媒 2 3 の部位で冷却された温度を維持してさらに部分酸化して目的生成物を生成する。すなわち、A チャンバー領域において、不活性耐火物 2 2 の部位が冷却層に、下流側触媒 2 3 が反応層に相当することとなる。

【 0 0 2 9 】

不活性耐火物としては、 α -アルミナ、アラシダム、ムライト、カーボランダム、ステンレススチール、炭化珪素、ステアタイト、陶器、磁器、鉄および各種セラミックなどを挙げることができる。

【 0 0 3 0 】

不活性耐火物は、例えば粒状であり、不活性耐火物層全体にわたり必ずしも均一に充填されている必要はないが、反応ガスの効果的な冷却のためには、不活性耐火物層全体にわたり、実質的に均一に充填することが好ましい。粒状以外の形状の不活性耐火物の場合も同様である。

【 0 0 3 1 】

不活性耐火物層の作用機能の一つは、Aチャンバー温度がBチャンバー温度より低い場合、上流側触媒からの生成物含有ガスを急冷して下流側触媒層における酸化反応に好適な温度範囲までに反応ガスの温度を調整させる点にある。このため、不活性耐火物層は、上記のような作用機能を十分に発揮できる程度の長さを有するように設ける必要がある。

【 0 0 3 2 】

したがって、本発明においては、不活性耐火物層を、上流側触媒層からの反応ガスを下流側触媒層に適した温度まで冷却するに十分な長さとし、しかも上流側触媒層の出口部の触媒および下流側触媒層の入口部の触媒がともに中間管板からの熱影響を実質的に受けないように配置する。本発明では、チャンバー間の熱媒移動が緩和され、熱影響が少なくできるため、不活性耐火物層の長さを短縮することもできる。したがって、触媒層を充填した反応管の長さ、すなわち反応器の長さを短縮することも可能である。

【 0 0 3 3 】

具体的には、不活性耐火物層の長さを、不活性耐火物層から下流側触媒層に入る反応ガスの温度、すなわち下流側触媒層入口部における反応ガスの温度が、（熱媒を原料または生成ガスと並流で流す場合に、熱媒入口温度 + 15℃）以下となるように冷却するに十分な長さとするればよい。

【 0 0 3 4 】

不活性耐火物層の他の作用機能は、上流側反応層からの反応ガスが通過する際に、反応ガス中に含まれる不純物、例えばアクリル酸の製造の場合、上流側触媒から昇華したモリブデン成分、副生成物としてのテレフタル酸などの高沸点物などによる圧力損失の防止のほかに、これら不純物が直接下流側触媒層に入り、その触媒性能を劣化させるのを防止する点にある。この作用機能のみのためには、

不活性耐火物の空隙率を低くすればよいが、あまり低くすると圧力損失が大きくなって好ましくない。したがって、本発明においては、不活性耐火物層の空隙率を、通常、40～99.5%、好ましくは45～99%とする。なお、本発明の「空隙率」とは、下記式により定義される：

$$\text{空隙率}(\%) = \{ (X - Y) / X \} \times 100$$

ここで、

X：不活性耐火物層の容積

Y：不活性耐火物の実容積（実容積とは、例えばリングの場合には、その中央空間部を除いた実体容積を意味する）。

【0035】

上記空隙率が40%未満の場合には圧力損失が大きくなり、一方、99.5%を越えると不純物の捕捉機能の低下とともに反応ガスの冷却機能も低下して好ましくない。

【0036】

不活性耐火物は、原料ガスの予熱のため、上流側触媒の入口部に挿入すれば、生成物の収率の向上につながることから好ましい。

【0037】

図1において、反応の原料ガスは、反応器1の下部から供給し、触媒に接触させて目的生成物を得て、反応器の上部から排出する。反応ガスの供給方法は、触媒の充填順序を変更することで、反応器の上部から供給することも可能である。

【0038】

チャンバーAでは、反応器1の外周に設けられた、反応器1と導通する複数の開口部を備える環状導管9aの熱媒導出口12から排出された熱媒は、熱交換器15aにより冷却される。冷却された熱媒は渦巻きポンプ、軸流ポンプなどの公知のポンプ16aを利用して、熱媒入口11aを経て、反応器1の外周に設けられた、反応器1と導通する複数の開口部を備える環状導管10aから反応器1のチャンバーAに導入される。反応器1内では、熱媒は反応器の内周部のほぼ全周から反応器1内に入り、反応管4束と接触しながら、反応が発熱反応の場合には発生した熱を回収しながら、反応器の中心に向かい、穴あき円板19aの穴あき

部で上昇する。さらに、熱媒は円板に沿ってほぼ水平に、上記と同様に反応管 4 束と接触しながら反応熱を回収して、反応器内周部のほぼ全域に向かって進み、円板 1 8 a の外周部で上昇する。以下、この方法を繰り返して反応器 1 の外周に設けられた環状導管 9 a に進む。

【 0 0 3 9 】

チャンバー B においても、チャンバー A と同様に熱媒が循環する。

【 0 0 4 0 】

また、熱媒の循環方法は、必要により、A B のいずれか又は双方を逆方向で循環させることも可能である。しかしながら、ポンプ 1 6 a b を保護する点から、熱媒が熱交換器 1 5 a b を経て相対的に低温になった後に、ポンプ 1 6 a b を通過することが好ましい。

【 0 0 4 1 】

プロピレンを含む原料ガスの分子状酸素による気相接触酸化反応の条件は、従来公知の方法で行うことができる。例えばプロピレンを上流側触媒の存在下に酸化してアクロレインを生成する際に、原料ガス中のプロピレン濃度は 3 ~ 1 5 容量%、プロピレンに対する分子状酸素の比は 1 ~ 3 であり、残りは窒素、水蒸気、酸化炭素、プロパンなどである。

【 0 0 4 2 】

分子状酸素の供給源としては空気が有利に用いられるが、必要により酸素富化空気、純酸素を用いることもでき、ワンパス法あるいはリサイクル法が用いられる。反応温度は 2 5 0 °C ~ 4 5 0 °C、反応圧力は常圧から 5 気圧、空間速度 5 0 0 ~ 3 0 0 0 h⁻¹ (S T P) の範囲で行うことが好ましい。

【 0 0 4 3 】

次いで、アクリル酸を生成させるために、下流側触媒を充填したシェル内の、中間管板で仕切られた上チャンバー部の各管に、前記の上流側反応で得られたアクロレイン含有ガスを、反応温度（反応器熱媒温度）2 0 0 ~ 4 0 0 °C、好ましくは 2 2 0 ~ 3 5 0 °C および空間速度 3 0 0 ~ 5, 0 0 0 h r⁻¹ (S T P) で供給し、下流側反応させてアクリル酸を得るようにする。

【 0 0 4 4 】

通常、プロピレンを酸化してアクロレイン、さらにアクロレインを酸化してアクリル酸というような各反応の反応温度が20～80℃も異なるような反応にも、充分使用可能である。

【0045】

このように、本発明の反応器は、連続的に酸化反応を行うのに適しており、本発明の反応器に適用される反応およびその具体的な態様につき、以下説明する。

【0046】

イソブチレンを含む原料ガスを上流側触媒の存在下において気相接触酸化反応によりメタクロレインを得る場合には、原料ガス中のイソブチレン濃度は1～10容量%、イソブチレンに対する分子状酸素の濃度は3～20容量%であり、水蒸気を0～60容量%、残りは窒素、水蒸気、酸化炭素などである。分子状酸素の供給源としては空気が有利に用いられるが、必要により酸素富化空気、純酸素を用いることもできる。反応温度は、250～450℃、反応圧力は常圧から5気圧、空間速度300～5000 h⁻¹ (STP) の範囲で行うことが好ましい。

【0047】

また、メタクリル酸を生成させるためにモリブデンおよびリンを含有する酸化物触媒（下流側触媒）をシェル内の管束部の各管に充填した領域（中間管板で仕切られた上チャンバー）に、前記の上流側反応で得られたメタクロレイン含有ガスを、反応温度（反応器熱媒温度）100～380℃、好ましくは150～350℃および空間速度300～5,000 h⁻¹ (STP) で供給し、下流側反応させて、メタクリル酸を得るようにする。

【0048】

なお、従来公知のイソブチレンからメタクロレインを、メタクロレインからメタクリル酸を製造する触媒を用いることができる。

【0049】

具体的には、上流側触媒として、一般式 $Mo_a - W_b - Bi_c - Fe_d - Ae - Bf - Cg - Dh - Ox$ で表されるものが好ましい（式中、Mo、W、Biはそれぞれモリブデン、タングステンおよびビスマスを表し、Feは鉄を表し、Aはニッケルおよび／またはコバルトを表し、Bはアルカリ金属、アルカリ土類金

属およびタリウムから選ばれる少なくとも1種の元素を表し、Cはリン、テルル、アンチモン、スズ、セリウム、鉛、ニオブ、マンガンおよび亜鉛からなる群より選ばれた少なくとも1種の元素を表し、Dはシリコン、アルミニウム、チタニウムおよびジルコニウムからなる群より選ばれた少なくとも1種の元素を表し、Oは酸素を表す。また、a、b、c、d、e、f、g、hおよびxは、それぞれMo、W、Bi、Fe、A、B、C、DおよびOの原子数を表し、 $a = 12$ としたとき、 $b = 0 \sim 10$ 、 $c = 0.1 \sim 10$ 、 $d = 0.1 \sim 20$ 、 $e = 2 \sim 20$ 、 $f = 0.001 \sim 10$ 、 $g = 0 \sim 4$ 、 $h = 0 \sim 30$ 、およびxは各々の元素の酸化状態によって定まる数値をとる。)

また、下流側触媒は、モリブデンおよびリンを主成分として含有する1種または2種以上の酸化物触媒であれば、特に限定はされないが、たとえば、リンモリブデン酸系ヘテロポリ酸あるいはその金属塩が好ましく、一般式 $Mo_a - P_b - A_c - B_d - C_e - D_f - O_x$ で表されるものが好ましい。(式中、Moはモリブデンを表し、Pはリンを表し、Aはヒ素、アンチモン、ゲルマニウム、ビスマス、ジルコニウムおよびセレンからなる群の中から選ばれた少なくとも1種の元素を表し、Bは銅、鉄、クロム、ニッケル、マンガン、コバルト、スズ、銀、亜鉛、パラジウム、ロジウムおよびテルルからなる群の中から選ばれた少なくとも1種の元素を表し、Cはバナジウム、タングステンおよびニオブからなる群の中から選ばれた少なくとも1種の元素を表し、Dはアルカリ金属、アルカリ土類金属およびタリウムからなる群の中から選ばれた少なくとも1種の元素を表し、Oは酸素を表す。また、a、b、c、d、e、fおよびxはそれぞれMo、P、A、B、C、DおよびOの原子比を表し、 $a = 12$ と固定した時、 $b = 0.5 \sim 4$ 、 $c = 0 \sim 5$ 、 $d = 0 \sim 3$ 、 $e = 0 \sim 4$ 、 $f = 0.01 \sim 4$ およびxは各々の元素の酸化状態により定まる数値である。)

別に、オルソキシレンおよび／またはナフタレンから無水フタル酸を製造する場合には、例えば図1に示すようなチャンバーA、Bを利用する際に、従来公知の触媒を使用する場合、通常、上流側では $300 \sim 400^\circ\text{C}$ 、下流側では $350 \sim 450^\circ\text{C}$ の温度が採用され、触媒が同一組成では $30 \sim 60^\circ\text{C}$ の温度差が維持される必要があるが、この条件は容易に満たされる。

【0050】

ベンゼンから無水マレイン酸を製造する場合には、従来公知の触媒を使用する場合、通常、上流側では320～400℃、下流側では350～450℃の温度が採用され、触媒が同一組成ではその温度差は20～50℃を維持することが好結果をもたらすが、この条件も容易に満たすものである。

【0051】

【実施例】

以下、本発明の実施例により具体的に説明する。

【0052】

実施例 1

図1に示すような、1本の反応管の長さが6m、内径25.0mm、外径29.0mmの鋼鉄製の反応管24本を有し、中間管板がその中間の高さにある豎型多管式反応器を用いて、プロピレンの酸化によるアクリル酸の合成を行った。

【0053】

中間管板で仕切られた上チャンバーから下チャンバーへの水の移動量は、圧力差39226.6Pa (0.4 kg/cm^2) の条件で、反応管一本当たり0.1ml/時間であった。また、中間管板で仕切られた下チャンバーから上チャンバーへの水の移動量は、圧力差39226.6Pa (0.4 kg/cm^2) の条件で、反応管一本当たり0.1ml/時間であった。いずれも、水圧試験において、漏れ量 (ml/時間・本) $\leq 1.27 \times 10^{-5} \times \text{圧力差 (Pa)}$ { $1.25 \times \text{圧力差 (kg/cm}^2)$ } の関係 ($1.27 \times 10^{-5} \times 39226.6 = 0.5$) を満たしていた。

【0054】

この反応に用いた触媒は、プロピレンから主としてアクロレインを製造する触媒として調製した。純水150リットルを加熱攪拌しながらモリブデン酸アンモニウム100kgおよびパラタングステン酸アンモニウム6.3kgを溶解した。この液に別に硝酸コバルト75.6kgを100リットルの純水に、硝酸第二鉄19kgを30リットルの純水に、硝酸ビスマス27.5kgを濃硝酸6リットルを加えた純水30リットルに溶解させた後、混合して調製した硝酸塩水溶液

を滴下した。引き続き、20重量%シリカゾル溶液14.2kgおよび硝酸カリウム0.29kgを15リットルの純水に溶解した溶液を加えた。このようにして得られた懸濁液を加熱攪拌して蒸発乾固した後、乾燥粉碎した。得られた粉体を直径5mmの円柱状に成形し、460℃で6時間空気流通下焼成して触媒を得た（組成：Mo 12、Bi 1.2、Fe 1、Co 5.5、W 0.5、Si 1、K 0.06の組成モル比）。

【0055】

また、下流側に用いた触媒は、一般に知られている方法に準じて下記組成物（酸素を除く）で表される触媒を調製した：

Mo 12 V 5.5 W 1.2 Cu 2.2 Sb 0.5。

【0056】

この触媒は、次の方法で得た：純水500Lを加熱、攪拌しながらモリブデン酸アンモニウム100kg、パラタングステン酸アンモニウム15.3kgおよびメタバナジン酸アンモニウム30.4kgを添加、溶解させた。この液に、別に硝酸銅25kgおよび三酸化アンチモン3.4kgを純水50Lに添加した液を加えた。更に、この混合液に平均粒径5mmのシリカアルミナ担体350kgを加え、蒸発乾固させて触媒成分を担体に担持させた後、400℃で6時間焼成して触媒を得た。

【0057】

まず、反応管1本当たり8mm直径の球形アランダムを130mm充填し、上流側触媒を2790mm充填し、反応ガス冷却用として8mm直径の球形アランダム240mm（空隙率：45%）を充填し、その上に下流側触媒2200mm充填した。

【0058】

プロピレン7.0容量%、酸素12.6容量%、水蒸気10.0容量%、窒素などからなる不活性ガス70.4容量%からなる組成の原料ガスを導入し、上流側触媒に対し接触時間2.8秒（NTP換算）で上流側310℃、下流側265℃で反応させた。

【0059】

得られた反応結果を下記の表 1 に示す。

【0 0 6 0】

比較例 1

反応管と中間遮蔽板を拡張固着しない反応器を用いた以外は、実施例 1 と同じ条件で反応を行った（漏れ量：一本当たり＝ $1 \text{ リットル} / \text{h} > 0.5 = 1.27 \times 10^{-5} \times 39226.6$ ）。

【0 0 6 1】

得られた結果を下記の表 1 に示す。

【0 0 6 2】

【表 1】

表 1

		実施例 1	比較例 1
遮蔽板部拡張		有り	無し
グループ（溝）		2 条	無し
反応結果	プロピレン転化率	97.5 モル%	96.2 モル%
	アクリル酸収率	88.6 モル%	86.4 モル%

【0 0 6 3】

実施例 2

図 1 に示すような、1 本の反応管の長さが 6 m、内径 25.0 mm、外径 29.0 mm の鋼鉄製の反応管 24 本を有し、中間管板がその中間の高さにある堅型多管式反応器を用いて、イソブチレンの酸化によるメタクリル酸の合成を行った。

【0 0 6 4】

中間管板で仕切られた上チャンバーから下チャンバーへの水の移動量は、圧力差 39226.6 Pa ($0.4 \text{ kg} / \text{cm}^2$) の条件で、反応管一本当たり $0.1 \text{ ml} / \text{時間}$ であった。また、中間管板で仕切られた下チャンバーから上チャンバーへの水の移動量は、圧力差 39226.6 Pa ($0.4 \text{ kg} / \text{cm}^2$) の条件で、反応管一本当たり $0.1 \text{ ml} / \text{時間}$ であった。いずれも、水圧試験において、漏れ量 ($\text{ml} / \text{時間} \cdot \text{本}$) $\leq 1.27 \times 10^{-5} \times \text{圧力差} (\text{Pa}) \{1.25$

\times 圧力差 (kg/cm^2) } の関係 ($1.27 \times 10^{-5} \times 39226.6 = 0.5$) を満たしていた。

【0065】

この反応に用いた触媒は、イソブチレンから主としてメタクロレインを製造する触媒として調製した。純水 150 リットルを加熱攪拌しながらモリブデン酸アンモニウム 100 kg およびパラタングステン酸アンモニウム 6.3 kg を溶解した。この液に別に硝酸コバルト 75.6 kg を 20 リットルの純水に、硝酸第二鉄 28.6 kg を 30 リットルの純水に、硝酸ビスマス 34.3 kg を濃硝酸 8 リットルを加えた純水 30 リットルに溶解させた後、混合して調製した硝酸塩水溶液を滴下した。引き続き、20 重量% シリカゾル溶液 14.2 kg および硝酸セシウム 4.6 kg を 20 リットルの純水に溶解した溶液を加えた。このようにして得られた懸濁液を加熱攪拌して蒸発乾固した後、乾燥粉碎した。得られた粉体を直径 5 mm の円柱状に成形し、500℃で6時間空気流通下焼成して触媒を得た（組成：Mo 12、Bi 1.5、Fe 1.5、Co 5.5、W 0.5、Si 1、Cs 0.5 の組成モル比）。

【0066】

また、下流側に用いた触媒は、一般に知られている方法に準じて下記組成物（酸素を除く）で表される触媒を調製した：

Mo 12 P 1.2 V 1.2 Cs 1.4 CuO. 1。

【0067】

この触媒は、次の方法で得た：加熱したイオン交換水 400 リットルにパラモリブデン酸アンモニウム 100 kg とメタバナジン酸アンモニウム 6.6 kg を加え、攪拌して溶解した。この溶液に、オルトリン酸（85%重量）6.5 kg を加え、続いて硝酸セシウム 12.9 kg および硝酸銅 1.1 kg を 100 リットルのイオン交換水に溶解した水溶液に加え、よく攪拌しながら過熱濃縮した。得られたスラリーを 230℃で15時間乾燥した後、粉碎した。これに成形助剤として水を添加し、外径 5.5 mm、長さ 6.5 mm に成形し、乾燥した後、窒素流通下 400℃で3時間、続いて空気流通下 400℃で2時間焼成して触媒を得た。

【0068】

まず、反応管 1 本当たり 8 mm 直径の球形アランダム 890 mm 充填し、上流側触媒を 2000 mm 充填し、反応ガス冷却用として 8 mm 直径の球形アランダム 240 mm（空隙率：45%）充填し、その上に下流側触媒 2800 mm 充填した。

【0069】

イソブチレン 4.0 容量%、酸素 13.1 容量%、水蒸気 6.0 容量%、窒素などからなる不活性ガス 76.9 容量%からなる組成の原料ガスを導入し、上流側触媒に対し接触時間 3.0 秒（NTP 換算）で上流側 350℃、下流側 290℃で反応させた。

【0070】

得られた反応結果を下記の表 2 に示す。

【0071】

比較例 2

反応管と中間遮蔽板との間隔がほぼ 0.8 mm に調整された反応器を用いた以外は、実施例 1 と同じ条件で反応を行った。（漏れ量：比較例 1 と同じ）

得られた結果を下記の表 2 に示す。

【0072】

【表 2】

表 2

		実施例 2	比較例 2
遮蔽板部拡張		有り	無し
グループ（溝）		2 条	無し
反応結果	イソブチレン転化率	100.0 モル%	100.0 モル%
	メタクリル酸収率	67.0 モル%	65.3 モル%

【0073】

実施例 3 及び比較例 3

実施例 1 で用いた反応器（実施例 3）及び伸縮継手がない以外は実施例 1 と同じ反応器（比較例 3）を用いて 3 年間操業した後、水圧試験で水移動量をそれぞれ

れ測定した。

【0 0 7 4】

圧力差 3 9 2 2 6 . 6 P a (0 . 4 k g / c m ²) の条件で、上チャンバーから下チャンバーへの反応管一本当たりの漏れ量は

伸縮継手有り（実施例 3） 0 . 1 2 m l / 時間

伸縮継手なし（比較例 3） 0 . 5 2 m l / 時間

であった。

【0 0 7 5】

上記のように、伸縮継手の有無で明らかに漏れ量の差が見られた。この結果から、伸縮継手を設けることにより、中間管板での漏れを低減でき、反応温度をより精度よく制御できる。

【0 0 7 6】

【発明の効果】

本発明の反応器によれば、中間管板により実質的に上下のチャンバーが密閉されるのと同時に、各チャンバーの胴周囲に伸縮継手が設けられているので、それぞれのチャンバーにおける熱媒の温度維持および制御が容易で、熱による反応器の歪が低減され、反応により発生した反応熱などを容易に回収することが可能である。

【0 0 7 7】

また、本発明の方法によれば、目的とする生成物を高収率で得ることが可能である。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の接触気相酸化反応器の縦断面の一例の説明図である。

【図 2】

反応管と中間管板との密着部の断面の拡大説明図である。

【図 3】

1 本の反応管に関する触媒の充填例の一例を示す概略断面図である。

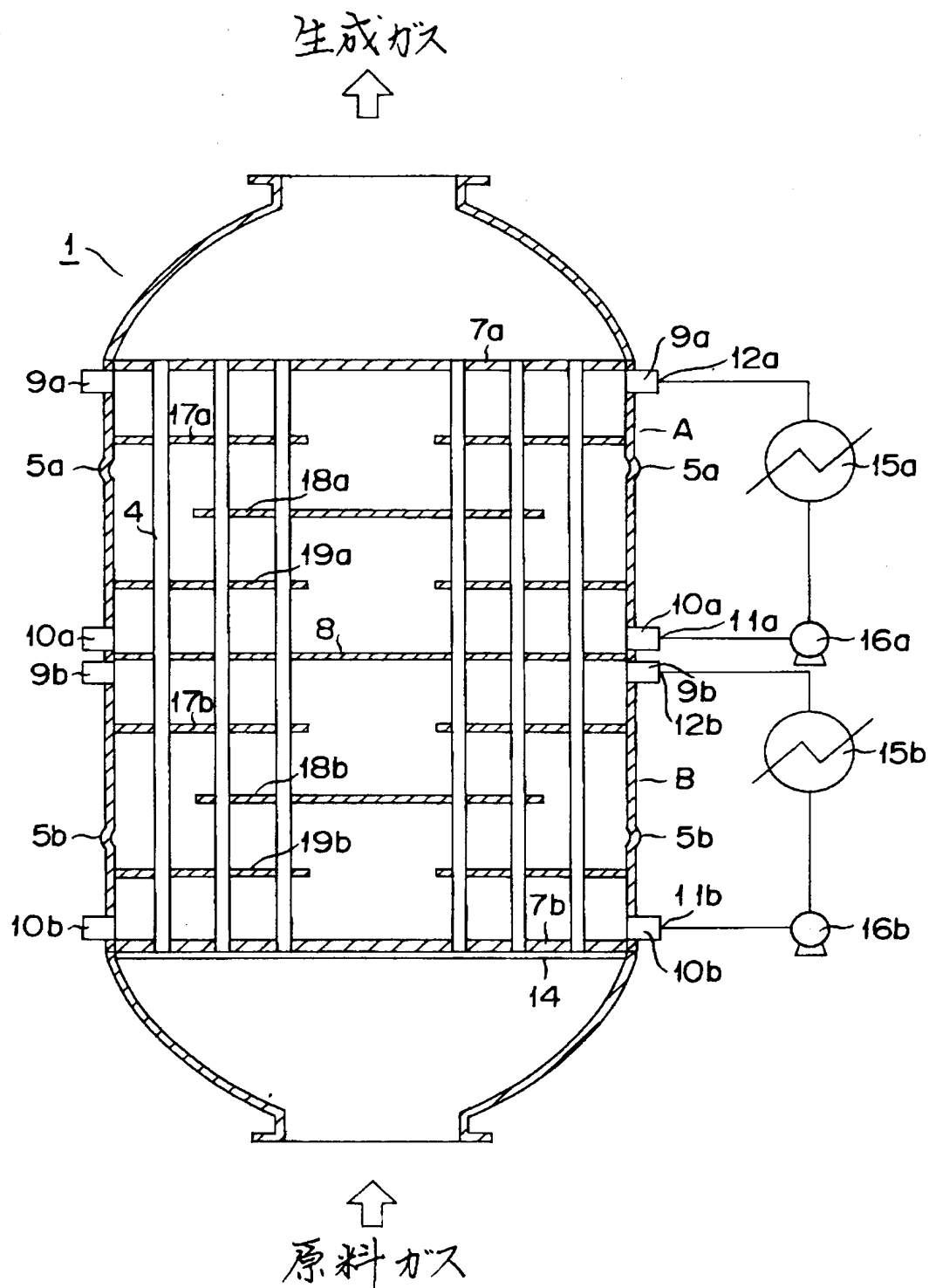
【符号の説明】

- 1 …反応器
- 4 …反応管
- 5 a、5 b …伸縮継手
- 7 a …上管板
- 7 b …下管板
- 8 …中間管板
- 9 a、9 b …環状導管
- 1 0 a、1 0 b …環状導管
- 1 1 a、1 1 b …熱媒入口
- 1 2 a、1 2 b …熱媒導出口
- 1 4 …受器
- 1 5 a、1 5 b …熱交換器
- 1 6 a、1 6 b …ポンプ
- 1 7 a、1 7 b …穴あき円板
- 1 8 a、1 8 b …円板
- 1 9 a、1 9 b …穴あき円板
- 2 0 a、2 0 b …溝
- 2 1 …上流側触媒
- 2 2 …不活性耐火物
- 2 3 …下流側触媒

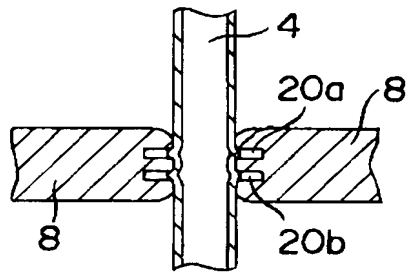
【書類名】

図面

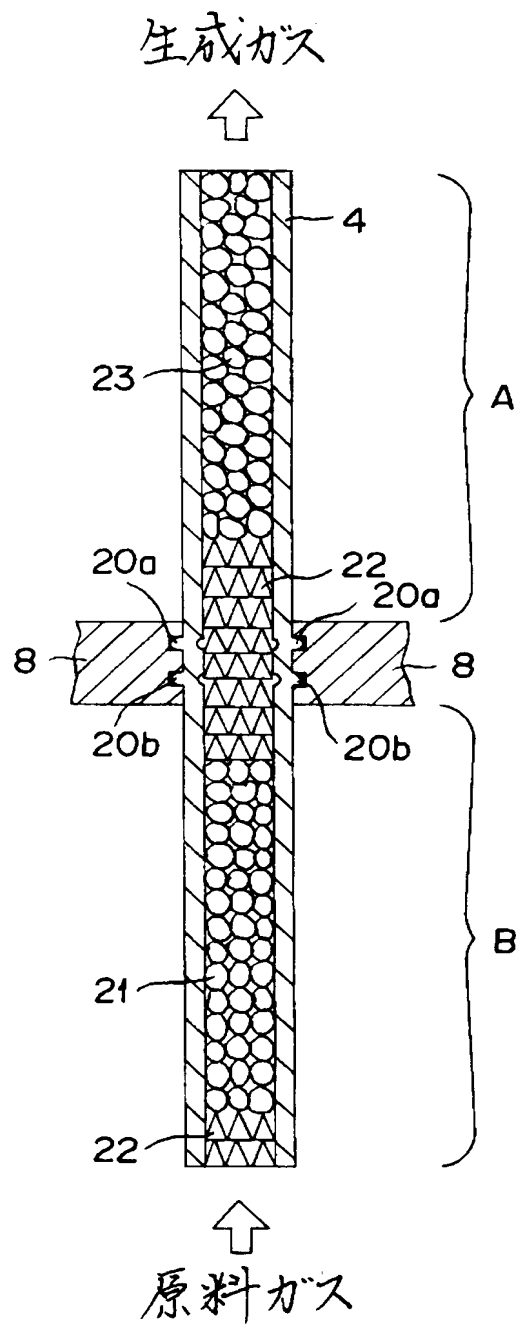
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 多管式熱交換型反応器において、遮蔽板と各反応管を密着して取り付けて上下のチャンバー間の漏れを実質的に低減させる。

【解決手段】 反応器シェル内が遮蔽板で複数に仕切られた多管式熱交換型反応器において、前記遮蔽板の反応管取付部に設けられた一つ以上の溝に、反応管を拡張して密着させて中間管板とし、前記中間管板により複数のチャンバーを形成し、かつ、各チャンバーの胴周囲に伸縮継手が設けられてなることを特徴とする接触気相酸化用反応器およびかかる反応器を用いた（メタ）アクリル酸を製造する方法によって達成される。

【選択図】 図 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 4 6 2 8]

1. 変更年月日	1 9 9 1 年 6 月 1 1 日
[変更理由]	名称変更
住 所	大阪府大阪市中央区高麗橋 4 丁目 1 番 1 号
氏 名	株式会社日本触媒